

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
6. Juni 2002 (06.06.2002)

PCT

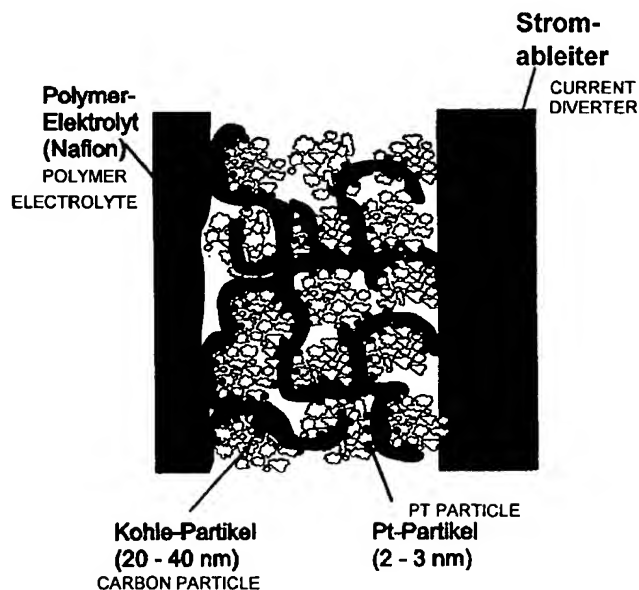
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/45195 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: H01M 8/10, 4/88 (72) Erfinder; und  
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HEMPELMANN, Rolf [DE/DE]; St. Herblainer Strasse 11, 66386 St. Ingbert (DE). SCHMITZ, Heinz [DE/DE]; Buchenweg 7, 52428 Jülich (DE). LÖFFLER, Marc-Simon [DE/DE]; Am Lorenzberg 4, 66121 Saarbrücken (DE). NATTER, Harald [DE/DE]; Heinkelstrasse 15, 66117 Saarbrücken (DE). DIVISEK, Jiri [DE/DE]; Gutenbergstrasse 34, 52428 Jülich (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE01/04522
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
28. November 2001 (28.11.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch (74) Gemeinsamer Vertreter: FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH; Personal und Recht-Patente (PR-PT), 52425 Jülich (DE).
- (30) Angaben zur Priorität:  
100 59 743.2 1. Dezember 2000 (01.12.2000) DE (81) Bestimmungsstaaten (national): CA, US.
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH [DE/DE]; Wilhelm-Johnen-Strasse, 52425 Jülich (DE). (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR DEPOSITION OF A CATALYST

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR KATALYSATORABSCHEIDUNG



(57) Abstract: The invention relates to a method for deposition of a catalyst, in particular a method for coating a membrane electrode unit (MEA) for a fuel cell. Said method requires no external electrical field as usual for conventional galvanic techniques. The support for the catalytic layer is first capacitively charged (pseudocapacitance). When brought into contact with an electrolyte solution, comprising the catalyst in the form of dissolved metal salt ions, an in-situ reduction (deposition) of the metal salt ions to give metallic catalyst occurs at the site of contact.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 02/45195 A1

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

---

**(57) Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Abscheiden eines Katalysators, insbesondere ein Verfahren zum Beschichten einer Membran-Elektroden-Einheit (MEA) für eine Brennstoffzelle. Das Verfahren benötigt dabei kein äußeres elektrisches Feld, wie sonst bei galvanotechnischen Verfahren üblich. Der Träger der Katalysatorschicht wird zunächst kapazitiv aufgeladen (Pseudokapazität). Im Kontakt mit einer Elektrolytlösung, die den Katalysator in Form gelöster Metallsylzionen aufweist, kommt es dann an den Kontaktstellen zu einer in-situ Reduktion (Abscheidung) der Metallsalzionen zum metallischen Katalysator.

## B e s c h r e i b u n g

Verfahren zur Katalysatorabscheidung

---

Technisches Gebiet

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abscheidung eines Katalysators, insbesondere die Abscheidung eines Katalysators als Beschichtung einer Membran-Elektroden-Einheit einer Brennstoffzelle.

Stand der Technik

Das zentrale Element einer Brennstoffzelle stellt die Membran-Elektroden-Einheit (MEA) dar, die aus sandwichartig angeordneten Schichten aus Elektrode/Membran/Elektrode zusammengesetzt ist. Für Brennstoffzellen mit einem Betriebstemperaturbereich von 0 bis 150 °C werden ionenleitende Festelektrolyt-Membranen auf Polymerbasis verwendet. Die Anode für die Wasserstoffoxidation und die Kathode für die Sauerstoffreduktion sind vorwiegend mit Platin, die Anode für die Methanoloxidation der Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC) ist beispielsweise mit Platin-Ruthenium belegt.

Das Prinzip einer Brennstoffzelle ist aus der Druckschrift "K. Kordes, G. Simander: *Fuel Cells and their Applications*, VCH Weinheim, 1996" bekannt. Hierin werden ferner verschiedene Verfahren zur Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten (MEA) für Brennstoffzellen beschrieben. Die katalytisch aktive Schicht befindet sich demnach an der Phasengrenze zwischen der Gasdiffu-

sionsschicht (backing layer) und dem Polymerelektrolyten.

Die Aufbringung des Katalysators kann typischerweise  
5 auf zwei Wegen erfolgen. Einerseits kann die Elektrode durch Auftragen einer dünnen Platinschicht oder eines kohlenstoffgeträgerten Platinkatalysators auf die Diffusionsschicht einer Gasdiffusionselektrode aufgebracht werden (*J. Power Sources* 22 (1988) 359, *J. Electrochem. Soc.* 135 (1988) 2209, *Electrochimica Acta* 38 (1993) 1661). Andererseits kann die Katalysatorschicht auf die Membran aufgebracht werden, wie es zum erstenmal z. B. im *US Patent* 3,297,484 dargestellt wurde. Eine ausführliche Darstellung unterschiedlicher Beschichtungsverfahren befindet sich in der Druckschrift "*Advances in Electrochemical Science and Technology, Volume 5, R. C. Alkire, editor, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 1997*".

20 Die kohlenstoffgeträgerten Edelmetall-Katalysatoren werden in der Regel durch chemische Reduktion eines Salzes auf der Kohleoberfläche erhalten. Seltener werden auch im Handel erhältliche Pulver als nicht geträgerte Katalysatoren verwendet.

25 Die nach diesen Verfahren hergestellten katalytischen Schichten weisen regelmäßig eine relativ hohe Katalysatorbelegung mit dem Edelmetall auf. Insbesondere im Falle der DMFC resultiert eine derart hohe Katalysatorbelegung, so daß das ganze Verfahren unwirtschaftlich erscheint. Aus *US 5,084,144* sowie aus der Druckschrift "*E. J. Taylor et al., Journal of the Electrochemical*

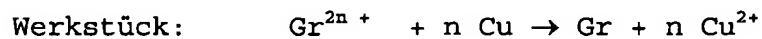
30

*Society*, Vol. 139 (1992) L45-46" ist ein elektrochemisches Beschichtungsverfahren zur Herstellung von Gasdiffusionslektroden mit dem Ziel bekannt, eine besonders niedrige Platinbelegung durch hohe Platinausnutzung zu erreichen. Dies erfolgt nach der elektrochemischen Beschichtungsmethode automatisch, da sich die Metallkeime nur dort abscheiden können, wo sich auch die elektrochemisch aktive Dreiphasengrenze befindet. Verfahrensgemäß wird zur Herstellung einer dünnen, katalytisch aktiven Schicht eine elektrolytische Abscheidung eines Katalysatormetalls aus einem Galvanikbad durchgeführt, indem die Katalysatorschicht zu der Kathode für die Abscheidung gemacht wird. Der Nachteil besteht darin, daß bei diesem Verfahren teure edelmetallhaltige Galvanikbäder erforderlich sind, die aufwendig und kostenintensiv aufgearbeitet werden müssen. Außerdem ist die Nutzung des im Galvanikbad gelösten Edelmetalls sehr beschränkt, so daß die durch optimierte Abscheidung erhaltenen Vorteile beispielsweise durch Spülvorgänge rückgängig gemacht werden.

Um diese Nachteile zu beseitigen, wurde in *DE 197 20 688 C1* ein Verfahren vorgeschlagen, bei dem das in der Nafion-Lösung gelöste Edelmetallsalz als eine Precursorschicht zwischen die Diffusionsschicht der Elektrode und die Elektrolytschicht gebracht, und anschließend das Edelmetall elektrochemisch zielgerichtet zwischen dem Elektronenleiter und dem Elektrolyten in der aktiven Dreiphasen-Zone abgeschieden wird. Vorteilhaft ist bei diesem Verfahren, daß keine teuren Galvanikbäder mehr erforderlich sind. Die Ausführung des Verfahrens ist in *DE 197 20 688 C1* ausführlich beschrieben.

- Alle vorgenannten Methoden sind im Prinzip galvanotechnische Verfahren. Sie haben die gemeinsame Eigenschaft, daß sie einen äußeren elektrischen Stromkreis mit angelegter Spannung benötigen, in dem durch die Änderung des Stromflusses (galvanostatische Verfahren) oder der Spannung (potentiostatische Verfahren) ein elektrochemischer Abscheidungs Vorgang hervorgerufen wird, wie dies in der Galvanotechnik üblich ist. Durch diese direkte elektrochemische Abscheidung, die meist kathodisch ist, wird lokal der Metallkatalysator aus einem Salz elektrochemisch abgeschieden und kann an dieser Stelle wirksam werden. Gleichzeitig findet an einer Gegenelektrode die anodische Reaktion statt.
- Aus der Druckschrift *"Ein neues Verfahren zur Kupferätzung bei der Leiterplattenherstellung, Galvanotechnik Nr. 9, Band 65 (1974), S. 2-10"* ist ein alternatives Verfahren bekannt, welches den elektrischen Strom indirekt mittels der an der Kohleoberfläche gespeicherten Ladung überträgt. Graphit und insbesondere Aktivkohle haben auf der Oberfläche zahlreiche aktive Gruppen, die zum einen im elektrochemischen Sinne reduzierende oder oxidierende Eigenschaften haben, zum anderen eine starke adsorptive Wirkung ausüben können (R. Ch. Bansal, J.-B. Donnet, F. Stoeckli, *ACTIVE CARBON*, Marcel Dekker, N.Y., 1988). Diese Eigenschaft wurde bei dem indirekten Verfahren genutzt. An einer Hilfsanode wurde eine Graphitsuspension zu den sogenannten "Graphitverbindungen" oxidiert, für welche die Summenformel  $C_n^+HSO_4^-$  angegeben wurde. Diese können sowohl oxidativ wirken als auch anorganische Säuren adsorbieren, wie aus der angegebenen Formel hervorgeht. Bei einer

gespeicherten Ladung von 3 As/g ergab sich hieraus  
n = 2700. Da die Leiterplatten eine elektrisch isolie-  
rende Unterplatte haben, können sie nicht direkt  
elektrisch kontaktiert werden. Deshalb wurde die Gra-  
phitsuspension mit der Elektrolytströmung zu der Kup-  
fer-Leiterplatte transportiert, die sie bei der Berüh-  
rung zu Kupferionen oxidierte. So konnte ein elektri-  
scher Kontakt "aus der Lösung" hergestellt werden. Der  
Gesamtvorgang wurde mit folgenden Gleichungen so be-  
schrieben:



#### Aufgabe und Lösung

Aufgabe der Erfindung ist es, ein einfaches Verfahren  
zur Abscheidung eines Katalysators, insbesondere eines  
Edelmetallkatalysators zu schaffen, welches ohne das  
direkte Anlegen einer äußeren Spannung auskommt.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren gemäß  
Hauptanspruch. Vorteilhafte Ausführungsformen des Ver-  
fahrens sind den jeweils rückbezogenen Ansprüchen zu  
entnehmen.

Gegenstand der Erfindung

Im Rahmen der Erfindung wurde gefunden, daß ein Kohlenstoffträger dazu geeignet ist, pseudokapazitive Ladung zu tragen.

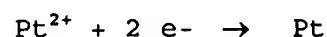
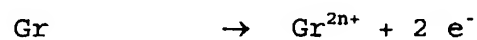
- 5 Eine Pseudokapazität eines Kohlenstoffträgers liegt dann vor, wenn dieser in der Lage ist, im elektrochemischen Sinne oxidierend und/oder reduzierend zu wirken. Die auf der Oberfläche eines Kohlenstoffträgers befindlichen aktiven Gruppen sind in der Lage, eine elektrische Ladung zu speichern. Insbesondere kann z. B. Graphit oder Aktivkohle an einer Hilfselektrode Elektronen aufnehmen und selbst in einer reduzierten Form vorliegen. An anderer Stelle kann anschließend der Graphit oder die Aktivkohle durch Abgabe von Elektronen an ein
- 10 anderes System (z. B.  $\text{Pt}/\text{Pt}^{2+}$ ) wieder selbst oxidiert und das andere System dabei reduziert werden.
- 15 So wurde beispielsweise gefunden, daß die reduzierte Form der Aktivkohle Vulcan XC72 bei einem pH-Wert von 7,73 ein Redox-Potential von 337 mV gegen NHE (Normal-Wasserstoffelektrode) hat. Dieser Wert ist um 183 mV negativer als die entsprechende Potentiallage des Redox-Paares  $\text{Pt}/\text{Pt}^{2+}$ , so daß die Vulcan-Kohle infolge der pseudokapazitiven Wirkung das Platin aus einer Lösung reduzieren kann.
- 20

- 25 Das erfindungsgemäße Verfahren zur Abscheidung von Katalysatormaterial gemäß Anspruch 1 weist daher den Schritt auf, daß ein Kohlenstoffträger eine ionische Katalysator-Vorstufe zum metallischen Katalysator reduziert. Unter einem Kohlenstoffträger ist ein Material zu verstehen, welches als Trägermaterial eingesetzt wird, und auf Kohlenstoff basiert. Zu einem solchen
- 30

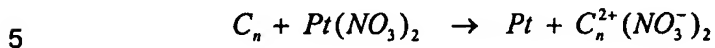


Träger zählen insbesondere Kohlen und Graphit, insbesondere Aktivkohlen in Pulver- oder Granulatform bzw. Rußkohlenstoff.

- 5 Die katalytisch aktive Schicht einer Brennstoffzelle enthält typischerweise einen Kohlenstoffträger, insbesondere auch Aktivkohle. Es wurde im Rahmen der Erfindung gefunden, daß einige der Kohlenstoffarten, die als Trägermaterial geeignet sind, die kathodische Reduktion  
10 eines Wasser- bzw. Nafion löslichen Edelmetallsalzes direkt in der aktiven Schicht stattfinden lassen. Durch die Herstellung wird der Kohlenstoffträger, z. B. die Aktivkohle, in geeigneter Weise auf ein Potential gebracht, das die metallische Salzlösung zu reduzieren  
15 vermag. Dann wird aus dieser Kohle die Precursorschicht einer Brennstoffzellen-Elektrode präpariert. Der Precursor wird nach einem geeigneten Verfahren (z. B. Sprühen, Siebdruck, Pinseln) auf die Membran aufgetragen. Diese Precursorschicht enthält Aktivkohle, die mit  
20 in der Schicht verteiltem Nafion in Kontakt steht. Diese Kontaktstellen stellen die potentiellen aktiven Dreiphasengrenzen dar. Wird jetzt der Elektrode eine Nafion-Lösung eines Edelmetallsalzes zugegeben (vorzugsweise Edelmetallsalze wie z. B. Pt-Salze oder Edelmetallsalz-Gemische wie z. B. Pt/Ru-Salze), verteilt  
25 sich diese entlang der Nafionpfade und wird an den Dreiphasengrenzen mit der Aktivkohle direkt in situ elektrochemisch abgeschieden. Dabei wird die in der Kohle (C<sub>n</sub> für Kohlenstoffträger allgemein oder Gr für Graphit) gespeicherte Pseudokapazität entladen.  
30



Als Reaktionsprodukt entsteht, analog wie bei den vorher beschriebenen "Graphitverbindungen", ein Adsorbat der anorganischen Säure mit der Kohle gemäß der Gesamtreaktionsgleichung:



Die entstandene Salpetersäure wird im Anfangsstadium des Brennstoffzellen-Betriebs herausgespült, ähnlich wie die anderen wasserlöslichen Hilfsstoffe, z. B. Glycerin.

10

Eine vorteilhafte Ausgestaltung des Verfahrens nach Anspruch 2 verwendet Ruß oder Aktivkohle als besonders geeigneten Kohlenstoffträger.

15

Eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung des Verfahrens nach Anspruch 3 sieht vor, den Kohlenstoffträger in Form einer Precursorschicht vorzulegen. Dadurch kann die MEA (Membran-Elektroden-Einheit) materialschonend vorbereitet werden, und die Abscheidung des metallischen Katalysators findet direkt an der Dreiphasen-Zone statt.

20

25

Besonders vorteilhaft wird dem Kohlenstoffträger gemäß Anspruch 4 der ionische Metallkatalysator in Form einer Elektrolytlösung zugegeben.

Das vorgenannte Verfahren eignet sich in besonderer Weise für die Herstellung von Membran-Elektroden-

Einheiten für Brennstoffzellen. Es wird kein äußeres elektrisches Feld für die Abscheidung des Katalysators benötigt. Ferner sind keine elektrischen Kontakte notwendig. Die pseudo-kapazitive Ladung kann schon beim  
5 Herstellungsprozeß des Kohlenstoffträgers erreicht werden, so daß die anschließende Katalysatorabscheidung völlig unabhängig von einer Spannungsversorgung erfolgen kann. Vorteilhaft findet die Abscheidung ebenfalls an der Dreiphasen-Zone statt.

#### Spezieller Beschreibungsteil

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Figuren und einem Ausführungsbeispiel näher erläutert.

Es zeigen:

Figur 1: Schematische Darstellung einer MEA (Membran-Elektroden-Einheit einer Brennstoffzelle mit der Membran, der Precursorschicht, umfassend Kohlepartikel und abgeschiedene Platinpartikel sowie der Gasdiffusionsschicht).

Figur 2: Zyklisches Voltamogramm (Strom gegen Potential gemessen gegen die reversible Wasserstoffelektrode -RHE) für das in der Precursorschicht aus dem  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$  als ionische Verbindung abgeschiedene Platin. Das Strom/Zeit-Integral der Wasserstoffdesorption zwischen 0 und 300 mV ist für die in-situ Bildung des Pt-Katalysators charakteristisch.

Figur 3: Darstellung der Kurven für die Zellspannung gegen die Stromdichte für eine Brennstoffzelle:

- a) ohne Katalysatorschicht,
- 5 b) mit Katalysatorschicht, hergestellt durch eine galvanische Abscheidung,
- c) mit Katalysatorschicht, hergestellt durch die erfindungsgemäße kapazitive Abscheidung.

10

#### Ausführungsbeispiel

Vulcan XC-72 wird mit einer Nafion-Lösung versetzt, vermischt und auf zwei Teflonfolien gesprüht (Nafion-Gehalt: 30%). Die Schicht wird getrocknet und bei 15 130 °C auf eine Nafion-Membran doppelseitig gepreßt. Danach werden die Teflonfolien abgezogen. Auf die verbliebene Kohleschicht wird eine Mischung von Platin-nitrat mit Nafion gepinselt und abschließend getrocknet.

20

Es wurde folgende Precursorprobe erhalten:

	Vulcan XC-72:	jeweils	4 mg/cm <sup>2</sup>
	Platin:	jeweils	1 mg/cm <sup>2</sup>
25	Nafion:	jeweils	8 mg/cm <sup>2</sup>

Durch die Entladung der Kohle entsteht nanokristallines Pt, das als Katalysator für die Brennstoffzelle geeignet ist. Die elektrochemische Aktivität wird durch die Wasserstoff-Speicherfähigkeit im Wasserstoff-Potentialgebiet nachgewiesen (Figur 2: Zyklisches Voltammogramm). Diese Abbildung zeigt, daß die elektrochemi-

30

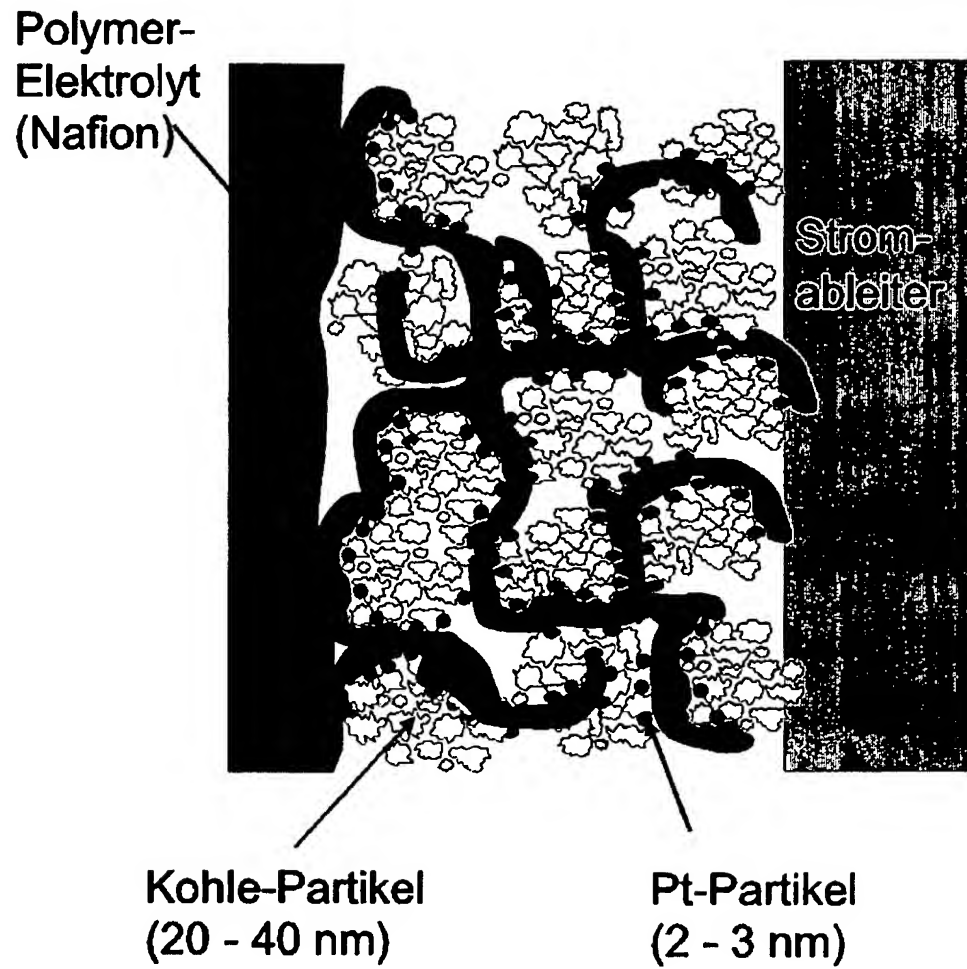
sche Aktivität durchaus mit der bei den elektrochemisch abgeschiedenen Pt-Belegungen vergleichbar ist.

5 Die mit Platin doppelseitig beschichtete Membran wird zwischen zwei Diffusionsschichten (backing layers) zusammengedrückt, so daß die Precursorschicht sich jeweils auf der der Diffusionsschicht zugewandten Seite befindet. So können MEAs (Membran-Elektroden-Einheiten) für Brennstoffzellen hergestellt werden, die vorteilhaft  
10 für den Brennstoffzellenbetrieb geeignet sind.

Die Funktion einer nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten MEA in einer Brennstoffzelle wird in Figur 3 dargestellt. Die iR-korrigierte Kurve der  
15 Funktion als Brennstoffzelle zeigt ebenfalls, daß die Leistungsfähigkeit zum einen viel besser als ohne Pt-Belegung, zum anderen mit den bei den elektrochemisch abgeschiedenen Pt-Belegungen vergleichbar ist. Unter einer iR korrigierten Kurve ist die Zellspannung zu  
20 verstehen, die sich ergeben würde, wenn alle störenden Ohmschen Potentialabfälle beseitigt werden. Diese so bereinigte Zellspannung wird allgemein als Kriterium für die elektrochemische Aktivität der Elektroden verstanden.

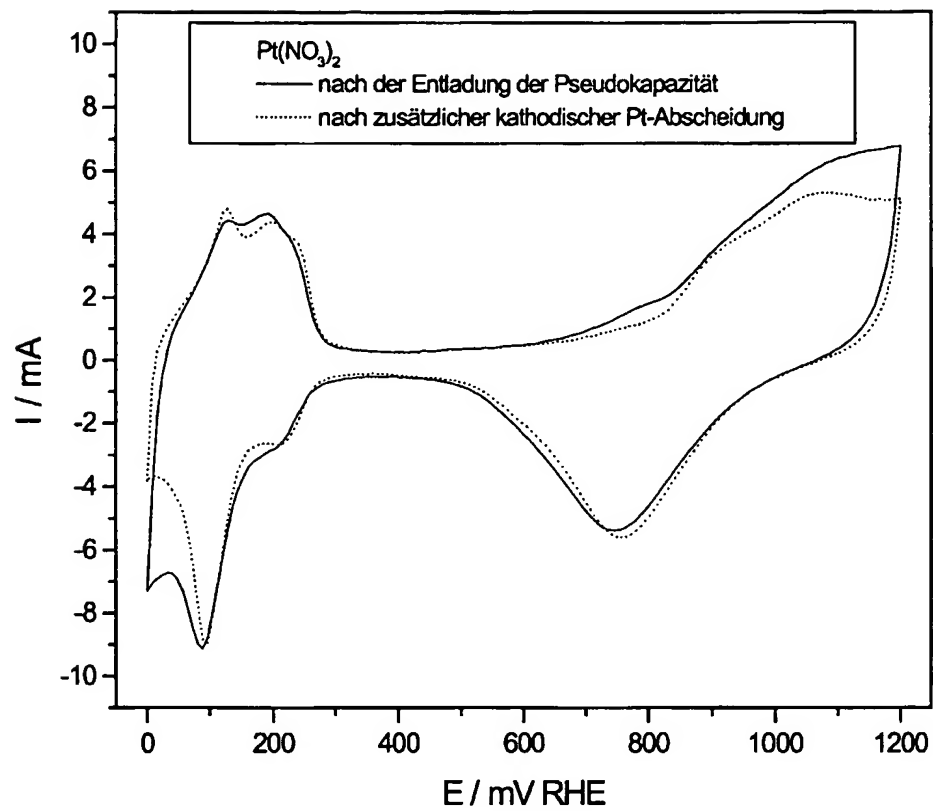
## P a t e n t a n s p r ü c h e

- 
1. Verfahren zur Abscheidung von Katalysatormaterial  
an einer Precursorschicht mit dem Schritt  
ein Kohlenstoffträger reduziert eine ionische Katalysator-Vorstufe zum metallischen Katalysator.
- 5
2. Verfahren nach vorhergehendem Anspruch, bei dem als Kohlenstoffträger Ruß oder Aktivkohle eingesetzt wird.
- 10
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der Kohlenstoffträger in Form einer Precursorschicht vorliegt.
- 15
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der ionische Katalysator dem Kohlenstoffträger in Form einer Elektrolytlösung zugegeben wird.
- 20
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, zur Herstellung einer Membran-Elektroden-Einheit für eine Brennstoffzelle.



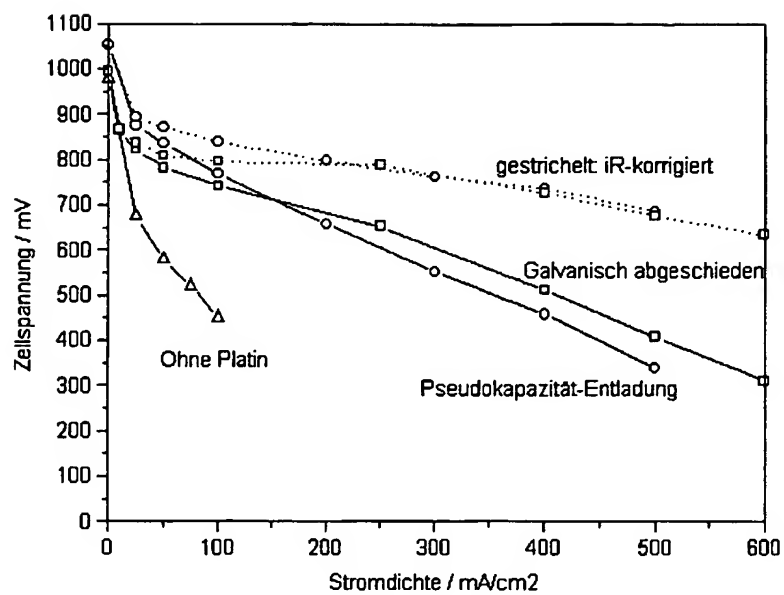
Figur 1

2/3



Figur 2





Figur 3

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ional Application No  
PCT/DE 01/04522

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 H01M8/10 H01M4/88

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

COMPENDEX, EPO-Internal, INSPEC, PAJ, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 100 (C-0693), 23 February 1990 (1990-02-23) & JP 01 307445 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD), 12 December 1989 (1989-12-12) abstract	1-5
A	US 3 296 102 A (WORSHAM CHARLES H) 3 January 1967 (1967-01-03) column 1, line 10 - line 18 column 1, line 57 - column 2, line 9 example 1 claims 1,2	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 April 2002

Date of mailing of the international search report

06/05/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Métais, S

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 01/04522

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99 13128 A (DEARNALEY G ;ARPS JAMES H (US); SOUTHWEST RES INST (US)) 18 March 1999 (1999-03-18) page 3, paragraph 1 page 6, paragraph 5 page 9, paragraph 1 claims 1,3,4,6,7,11,12 -----	1-5
P,A	LOFFLER M-S ET AL: "New preparation technique and characterisation of nanostructured catalysts for polymer membrane fuel cells" SCRIPTA MATERIALIA, ELSEVIER, NEW YORK, NY, US, vol. 44, no. 8-9, 18 May 2001 (2001-05-18), pages 2253-2257, XP004327748 ISSN: 1359-6462 page 2253, paragraph 2 page 2254, paragraph 1 -----	1-4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
Information on patent family members

International Application No  
PCT/DE 01/04522

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 01307445	A	12-12-1989	NONE	
US 3296102	A	03-01-1967	NONE	
WO 9913128	A	18-03-1999	US 6159533 A	12-12-2000
			AU 9478398 A	29-03-1999
			CA 2303167 A1	18-03-1999
			CN 1269847 T	11-10-2000
			EP 1021590 A1	26-07-2000
			JP 2001516135 T	25-09-2001
			WO 9913128 A1	18-03-1999
			US 6153327 A	28-11-2000

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 H01M8/10 H01M4/88

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

COMPENDEX, EPO-Internal, INSPEC, PAJ, WPI Data

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 100 (C-0693), 23. Februar 1990 (1990-02-23) & JP 01 307445 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD), 12. Dezember 1989 (1989-12-12) Zusammenfassung ---	1-5
A	US 3 296 102 A (WORSHAM CHARLES H) 3. Januar 1967 (1967-01-03) Spalte 1, Zeile 10 - Zeile 18 Spalte 1, Zeile 57 - Spalte 2, Zeile 9 Beispiel 1 Ansprüche 1,2 --- -/--	1-4



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. April 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

06/05/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Métais, S

C(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 99 13128 A (DEARNALEY G ;ARPS JAMES H (US); SOUTHWEST RES INST (US)) 18. März 1999 (1999-03-18) Seite 3, Absatz 1 Seite 6, Absatz 5 Seite 9, Absatz 1 Ansprüche 1,3,4,6,7,11,12 -----	1-5
P,A	LOFFLER M-S ET AL: "New preparation technique and characterisation of nanostructured catalysts for polymer membrane fuel cells" SCRIPTA MATERIALIA, ELSEVIER, NEW YORK, NY, US, Bd. 44, Nr. 8-9, 18. Mai 2001 (2001-05-18), Seiten 2253-2257, XP004327748 ISSN: 1359-6462 Seite 2253, Absatz 2 Seite 2254, Absatz 1 -----	1-4

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

In internationales Aktenzeichen

PCT/DE 01/04522

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 01307445	A	12-12-1989	KEINE		
US 3296102	A	03-01-1967	KEINE		
WO 9913128	A	18-03-1999	US	6159533 A	12-12-2000
			AU	9478398 A	29-03-1999
			CA	2303167 A1	18-03-1999
			CN	1269847 T	11-10-2000
			EP	1021590 A1	26-07-2000
			JP	2001516135 T	25-09-2001
			WO	9913128 A1	18-03-1999
			US	6153327 A	28-11-2000